

Über einige
hochpolymere Thiazolverbindungen
und über Styrylthiazole

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

OSKAR WEBER

aus Stüsslingen (Solothurn)

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1948

Über einige
hochpolymere Thiazolverbindungen
und über Styrylthiazole

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

OSKAR WEBER

aus Stüsslingen (Solothurn)

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1948

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 27. Februar 1947.

Prof. Dr. L. Vonderschmitt
Dekan.

Herrn Oskar Weber wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 27. Febr. 1947 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 27. Febr. 1947 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über einige hochpolymere Thiazolverbindungen
und über Styrylthiazole*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.



Zur Kenntnis des vollständigen Verfahrens von Di-äthyl-amin
gegenüber Nitrobenzyl-Nitrat.

In einer vorläufigen Mitteilung (Jahrbuch 21. Jahr von
H. Sigmund) über die Reaktion von Di-äthyl-amin, der Ammoniak-
von Meise und die Salpenträcker. Während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Im Folgenden berichten wir über die Reaktion von Di-äthyl-
amin mit Nitrobenzyl-Nitrat.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

MEINER LIEBEN MUTTER

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Die Reaktion wurde mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat, dem Ammoniak-
von Meise und der Salpenträcker, während mit den Mischungen
wegen der geringen Konzentration der Reaktionen die Wirkung be-
obachtet wurde, ergab die Reaktion mit 2,4-Dinitrobenzyl-Nitrat
zu einem Produkt, das bei einem hohen Verdünnung als ein hoch
lösliches, kristallines, weißes Pulver erhalten werden konnte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Kenntnis des reaktiven Verhaltens von Di-thio-amiden gegenüber Tribrom-triacetyl-benzol

In einer vorangegangenen Mitteilung berichteten *H. Lehr* und *H. Erlenmeyer*¹⁾ über Reaktionen des Dithio-amids der Adipinsäure mit Mono- und Di-halogenketonen. Während mit den Mono-halogenketonen die normale Kondensation zu Derivaten des Thiazols beobachtet wurde, ergab die Reaktion mit 1,4-Dibrom-diacetyl ein nahezu farbloses Produkt, das auf Grund seines Verhaltens als ein hochmolekulares Kondensationsprodukt aufgefasst werden muss.

Im folgenden berichten wir über ähnliche Reaktionen von Mono- und Di-thio-amiden mit Tribrom-triacetyl-benzol.

Triacetyl-benzol lässt sich nach *L. Claisen*²⁾ aus Aceton und Ameisensäure-ester in Gegenwart von Natrium-amid gewinnen. Die Bromierung wurde nach *P. Ruggli* und *E. Gassenmeier*³⁾ in Eisessig durchgeführt.

Die Kondensationsfähigkeit des Tribrom-triacetyl-benzols konnte durch eine Reaktion mit Thiobenzamid belegt werden. Die vereinigten alkoholischen Lösungen von 0,35 g Tribrom-triacetyl-benzol und von 0,34 g Thiobenzamid wurden kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es erfolgt die Ausscheidung eines farblosen Niederschlags. Das isolierte Kondensationsprodukt liess sich aus Ligroin umkrystallisieren. 1,3,5-Tri-[4-phenylthiazolyl-(2)]-benzol zeigt einen Schmelzpunkt von 195°.

3,763 mg Subst. gaben 0,238 cm³ N₂ (17°, 742 mm)

C₃₃H₂₁N₃S₃ Ber. N 7,57 Gef. N 7,27%

Adipinsäure-di-thio-amid (1,5 Mol) ergibt gleichfalls unter ähnlichen Bedingungen mit Tribrom-triacetyl-benzol (1 Mol) ein Kondensationsprodukt. Es scheidet sich in grossen, weissen Flocken von schwammiger Struktur ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol beginnt das isolierte Produkt beim Erwärmen um ca. 230° sich zu verfärben. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in Säuren unlöslich. Auf Grund dieser Eigenschaften ist zu vermuten, dass es sich um ein hochmolekulares Kondensationsprodukt handelt.

Auch das Di-thio-amid der Oxalsäure ergibt bei der Kondensation mit Tribrom-triacetyl-benzol ein solches hochmolekulares Produkt, das als feines, nahezu farbloses Pulver isoliert werden konnte. Es ist lichtempfindlich und verfärbt sich orangerot. Beim Erwärmen beginnt bei ca. 250° eine Verfärbung und Zersetzung sich bemerkbar zu machen. Auch dieses Produkt ist unlöslich in Säuren und in den üblichen Lösungsmitteln.

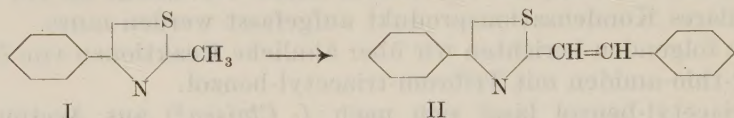
1) *Helv.* **27**, 489 (1944).

2) *L. Claisen* und *N. Stylos*, *B.* **21**, 1145 (1888); *L. Claisen*, *B.* **38**, 695 (1905).

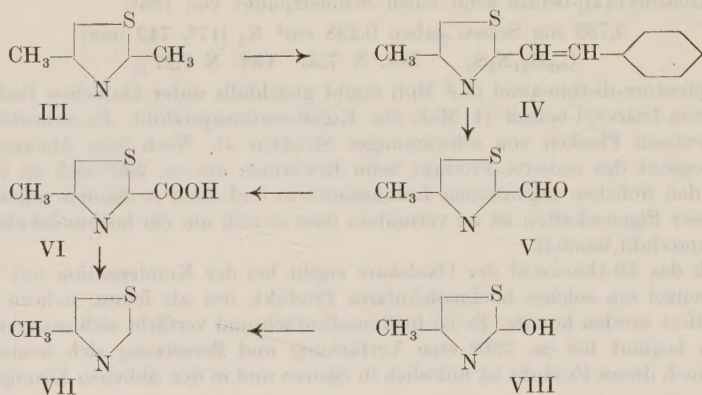
3) *Helv.* **22**, 510 (1939).

Über die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazolverbindungen

Die Kondensationsfähigkeit von 2-Methylthiazolverbindungen gegenüber Benzaldehyd wurde erstmals von *Mills* und *Smith*¹⁾ nachgewiesen, die aus 2-Methyl-4-phenylthiazol (I) und Benzaldehyd 2-Styryl-4-phenylthiazol (II) erhielten. Für die Struktur des Kondensationsprodukts erbrachten die Autoren keinen direkten Beweis.



In analoger Weise stellten *Kondo* und *Nagasawa*²⁾ aus 2,4-Dimethylthiazol (III) und Benzaldehyd eine Styrylverbindung IV dar, deren Konstitution sie sicherstellten durch Ozonisierung an der Doppelbindung, Aufspalten des Ozonids zum 4-Methylthiazol-2-aldehyd (V), Oxydation des letzteren zur 4-Methylthiazol-2-carbonsäure (VI) und Decarboxylierung zum 4-Methylthiazol (VII), das sie zum Vergleich aus 2-Oxy-4-methylthiazol (VIII) synthetisierten³⁾.



Auf Grund dieser Befunde wurde es auch wahrscheinlich, dass dem von *Schuftan*⁴⁾ aus 2,4-Dimethylthiazol und Formaldehyd er-

¹⁾ W. H. Mills und J. L. B. Smith, Soc. **121**, 2724 (1922).

²⁾ H. Kondo und F. Nagasawa, J. pharm. Soc. Japan **57**, 249 (1937); C. **1938** II, 858.

³⁾ Über die analog verlaufende Kondensation von 2-Methylcyclohexenothiazol mit Benzaldehyd vgl. H. Erlenmeyer und M. Simon, Helv. **25**, 362 (1942). Die Kondensationsreaktionen quaternärer Salze von 2-Methylthiazolderivaten sind hier nicht berücksichtigt.

⁴⁾ A. Schuftan, B. **27**, 1009 (1894).

haltenen und als 2-Methyl-4-(β -oxyäthyl)-thiazol bezeichneten Produkt die Struktur eines 2-(β -Oxyäthyl)-4-methylthiazols zukommt.

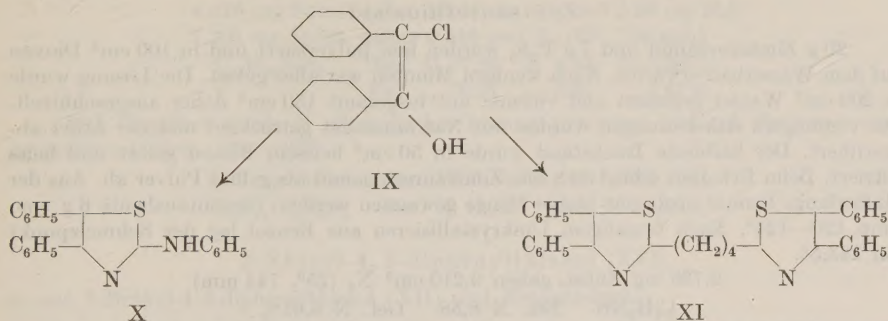
Der Strukturbeweis von *Kondo* und *Nagasawa*¹⁾ muss als sehr umständlich angesprochen werden und setzt überdies die Synthese des beim Abbau entstehenden Thiazolderivats auf anderem Wege voraus. Wir versuchten daher, die bei den Kondensationen mit 2-Methylthiazolderivaten und Benzaldehyd entstehenden 2-Styrylthiazolverbindungen durch direkte Synthese aus Zimtsäurethioamid und Halogenacetylverbindungen zu erhalten.

Zimtsäurethioamid wurde von *v. Rossum*²⁾ und von *G. Krüss*³⁾ aus dem Nitril durch Anlagerung von H_2S erhalten. Wir erhielten nach dieser Methode nur geringe Ausbeuten an reinem Thioamid, das nach Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 143–143,5° zeigte, während *Krüss*³⁾ den Smp. 112° angibt⁴⁾.

In wesentlich besserer Ausbeute erhielten wir das Thioamid der Zimtsäure aus dem Amid durch Umsatz mit Phosphorpentasulfid in Dioxan.

Die Kondensation von Zimtsäurethioamid mit ω -Bromaceton führte zum erwarteten 2-Styryl-4-phenyl-thiazol (II), dessen Schmelzpunkt und Eigenschaften mit den Angaben von *Mills* und *Smith*⁵⁾ über das auf dem oben beschriebenen Weg erhaltene Präparat übereinstimmten.

Als weitere Halogenketon-Komponente verwendeten wir Desylchlorid (IX), dessen Kondensationsfähigkeit zu Thiazolderivaten zunächst durch Umsatz mit Phenylthioharnstoff zu 2-Anilino-4,5-diphenylthiazol (X) und mit Adipinsäuredithioamid⁶⁾ zu α , ω -Di-(4,5-diphenyl-thiazolyl-2)-n-butan (XI) belegt wurde.



¹⁾ *H. Kondo* und *F. Nagasawa*, J. pharm. Soc. Japan **57**, 249 (1937); C. **1937** II, 858.

²⁾ *J. v. Rossum*, Z. f. Chemie **1866**, 362.

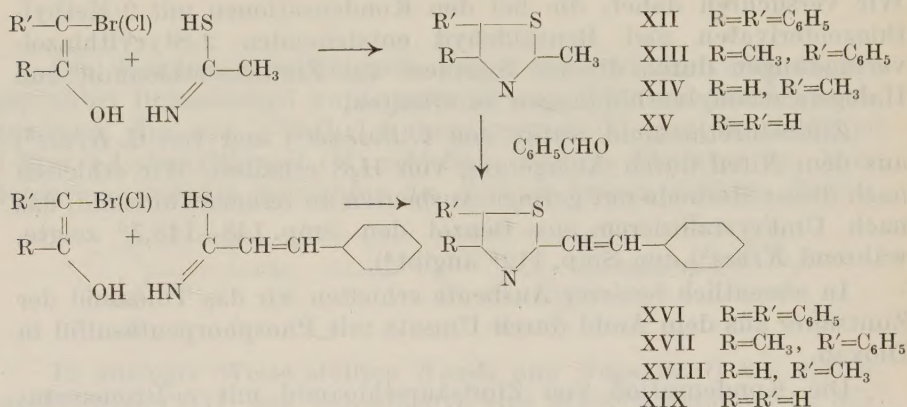
³⁾ B. **17**, 1766 (1884).

⁴⁾ Bei *v. Rossum*, loc. cit., fehlen nähere Angaben.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ *H. Erlenmeyer* und *G. Bischoff*, Helv. **27**, 412 (1944); *H. Erlenmeyer* und *K. Degen*, Helv. **29**, 1080 (1946).

Die Kondensation mit Zimtsäurethioamid führte zum 2-Styryl-4,5-diphenylthiazol (XVI), das andererseits aus der entsprechenden 2-Methylverbindung XII durch Kondensation mit Benzaldehyd gewonnen und auf Grund von Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Grundkörper und der daraus erhaltenen Pikrate identifiziert wurde.



Des weiteren wurden 2-Styryl-4-methyl-5-phenyl-thiazol (XVII) einerseits aus der 2-Methylverbindung XIII und Benzaldehyd, andererseits direkt aus 1-Brom-1-phenylaceton und Zimtsäurethioamid, ferner 2-Styryl-5-methylthiazol (XVIII) aus 2,5-Dimethylthiazol (XIV) und Benzaldehyd sowie aus Brompropionaldehyd und Zimtsäurethioamid dargestellt und auf die gleiche Weise identifiziert.

Experimenteller Teil.

Zimtsäurethioamid.

20 g Zimtsäureamid und 7 g P_2S_5 wurden fein pulverisiert und in 100 cm³ Dioxan auf dem Wasserbad erwärmt. Nach wenigen Minuten war alles gelöst. Die Lösung wurde in 200 cm³ Wasser gegossen und viermal mit insgesamt 150 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der halb feste Rückstand wurde in 50 cm³ heissem Benzol gelöst und heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich das Zimtsäurethioamid als gelbes Pulver ab. Aus der Mutterlauge konnte noch eine kleine Menge gewonnen werden. Gesamtausbeute 6 g vom Smp. 120—124°. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 143,5°.

2,736 mg Subst. gaben 0,210 cm³ N₂ (25°, 744 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ Ber. N 8,58 Gef. N 8,61 %

2-Styryl-4-phenylthiazol (II).

Eine Lösung von 300 mg Zimtsäurethioamid und 300 mg ω -Bromacetophenon in 25 cm³ Alkohol wurde auf dem Wasserbad 2 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich nach einigen Stunden farblose, halogenfreie Nadeln ab, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 131—131,5° (Lit.¹⁾ 131,5° schmolzen.

¹⁾ W. H. Mills, J. L. B. Smith, loc. cit.

3,770 mg Subst. gaben 10,70 mg CO₂ und 1,70 mg H₂O

4,056 mg Subst. gaben 0,201 cm³ N₂ (27°, 744 mm)

C₁₇H₁₃NS Ber. C 77,53 H 4,98 N 5,33%

Gef. „ 77,45 „ 5,05 „ 5,52%

Pikrat: Eine warme Lösung von 100 mg der Substanz in 30 cm³ Alkohol wurde mit 2 cm³ einer heiss gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Krystalle ab, die aus Essigester umkrystallisiert bei 155–156° schmolzen.

3,10 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N₂ (21°, 742 mm)

C₂₃H₁₆O₇N₄S Ber. N 11,38 Gef. N 11,19%

2-Anilino-4, 5-diphenyl-thiazol (X).

1,15 g Desylchlorid und 0,9 g Phenylthioharnstoff wurden in 30 cm³ Alkohol 24 Stunden zum Sieden erhitzt und dann die Lösung auf ca. 1/3 eingengt. Die saure Lösung wurde nun mit NaHCO₃ neutralisiert, worauf sich die entstandene Base als Öl abschied, das nach 1 Stunde zu einem gelben Krystallbrei erstarrte (1,5 g). Nach Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 151–152°.

5,088 mg Subst. gaben 0,409 cm³ N₂ (23°, 736 mm)

C₂₁H₁₆N₂S Ber. N 8,54 Gef. N 8,98%

Pikrat: Das in alkoholischer Lösung dargestellte und aus Essigester umkrystallisierte Mono-pikrat schmolz bei 183–185°.

3,590 mg Subst. gaben 0,411 cm³ N₂ (21°, 742 mm)

C₂₇H₁₉O₇N₅S Ber. N 12,56 Gef. N 12,98%

α, ω-Di-(4, 5-diphenyl-thiazoly-2)-n-butan (XI).

Eine Lösung von 2,3 g Desylchlorid und 0,9 g Adipinsäure-dithioamid in 30 cm³ Alkohol wurde mit 2 Tropfen Piperidin versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die saure Lösung mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der Lösung mit wasserfreier Soda und Abdestillieren des Äthers blieb ein öliger Rückstand, der nach 7 Tagen krystallisierte. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man 1,9 g XI in Form schwach bräunlicher Krystalle vom Smp. 116–117°.

4,826 mg Subst. gaben 13,60 mg CO₂ und 2,29 mg H₂O

7,301 mg Subst. gaben 0,346 cm³ N₂ (23°, 724 mm)

C₃₄H₂₈N₂S₂ Ber. C 77,23 H 5,34 N 5,30%

Gef. „ 76,91 „ 5,31 „ 5,21%

Das Di-pikrat wurde in alkoholischer Lösung gewonnen und aus Essigester umkrystallisiert. Smp. 184–186°.

2,09 mg Subst. gaben 0,209 cm³ N₂ (21°, 735 mm)

C₄₆H₃₄O₁₄N₈S₂ Ber. N 11,35 Gef. N 11,23%

2-Styryl-4, 5-diphenylthiazol (XVI).

a) aus 2-Methyl-4,5-diphenylthiazol (XII) und Benzaldehyd.

0,5 g 2-Methyl-4,5-diphenylthiazol¹⁾ wurden mit 1 g Benzaldehyd und 0,1 g entwässertem ZnCl₂ 6 Stunden am Rückfluss auf 150° erhitzt. Nach 12-stündigem Stehen schieden sich aus der dunkelroten Reaktionsmasse gelbe Krystalle ab. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man gelbe Nadeln vom Smp. 130–130,5°.

6,761 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (20°, 732 mm)

C₂₃H₁₇NS Ber. N 4,13 Gef. N 4,40%

¹⁾ K. Hubacher, A. 259, 228 (1890).

b) aus Desylchlorid und Zimtsäure-thioamid.

2,3 g Desylchlorid und 1,6 g Zimtsäure-thioamid wurden in einem Rundkolben mit Kühlrohr im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 120° begann die Kondensation unter HBr-Entwicklung, wobei die Innentemperatur 5° über die Badtemperatur stieg. Nach 15 Minuten war die Gasentwicklung beendet. Nach dem Erkalten wurde mit überschüssigem NaHCO_3 versetzt und die Base abgenutscht, mit Äther gewaschen, getrocknet und dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 130°, eine Mischprobe mit Präparat a) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das Pikrat der Verbindung XVI zeigte, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Essigester umkrystallisiert, den Smp. 155°.

4,654 mg Subst. gaben 0,414 cm³ N₂ (20°, 726 mm)
 $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$ Ber. N 9,86 Gef. N 9,90%

2-Styryl-4-methyl-5-phenylthiazol (XVII).

a) aus 2,4-Dimethyl-5-phenylthiazol (XIII) und Benzaldehyd.

2 g 2,4-Dimethyl-5-phenylthiazol¹⁾ wurden mit 4 g Benzaldehyd und 0,2 g entwässertem ZnCl_2 7 Stunden am Rückfluss auf 160° erhitzt, wobei sich die Masse dunkelrot färbte. Nach dem Abkühlen wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zweimal mit konz. HCl ausgeschüttelt. Beim Neutralisieren der vereinigten HCl-Auszüge mit NaHCO_3 fiel das 2-Styryl-4-methyl-5-phenylthiazol (XVII) in gelben Körnern aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man gelbliche Nadeln vom Smp. 139—140°.

3,979 mg Subst. gaben 11,30 mg CO₂ und 1,93 mg H₂O
 7,364 mg Subst. gaben 0,360 cm³ N₂ (20°, 727 mm)
 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NS}$ Ber. C 78,00 H 5,42 N 5,07%
 Gef. „ 77,50 „ 5,43 „ 5,45%

Das Pikrat wurde aus ätherischer Lösung erhalten und aus Essigester umkrystallisiert. Smp. 187—189°.

2,841 mg Subst. gaben 0,276 cm³ N₂ (19°, 730 mm)
 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$ Ber. N 11,06 Gef. N 10,91%

b) aus 1-Brom-1-phenyl-aceton und Zimtsäure-thioamid.

1,6 g Zimtsäure-thioamid wurden mit 2,2 g 1-Brom-1-phenyl-aceton langsam auf 70° erwärmt. Bei dieser Temperatur setzte Kondensation ein. Nach 10 Minuten wurde die Base mit NaHCO_3 -Lösung gefällt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und mit kalt gesättigter, ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das so erhaltene Pikrat war mit dem oben beschriebenen identisch, was eine Mischprobe bestätigte.

Durch Erwärmen des Pikrats mit 2-n. Na_2CO_3 -Lösung wurde die freie Base dargestellt, die nach viermaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Dioxan bei 138—139° schmolz. Eine Mischprobe mit Präparat a) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

2-Styryl-5-methylthiazol (XVIII).

a) aus 2,5-Dimethylthiazol (XIV) und Benzaldehyd.

1,1 g 2,5-Dimethylthiazol²⁾, 4 g Benzaldehyd und 0,2 g ZnCl_2 wurden im Rohr 10 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das rote Gemisch mit 10 cm³ konz. HCl versetzt, zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds ausgeäthert, mit NaHCO_3 alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Base mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand dreimal

¹⁾ Aus 1-Brom-1-phenylaceton und Thioacetamid; vgl. auch *M. Bachstesz*, B. **47**, 3163 (1914).

²⁾ Aus α -Brompropionaldehyd und Thioacetamid; vgl. *K. Hubacher*, loc. cit.

aus 25-proz. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so 2-Styryl-5-methylthiazol (XVIII) in glänzenden Blättchen vom Smp. 96—97°.

5,986 mg Subst. gaben 0,353 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₁₂H₁₁NS Ber. N 6,96 Gef. N 6,56%

Das Pikrat wurde in ätherischer Lösung dargestellt und aus Essigester umkrystallisiert. Smp. 195—197°.

3,790 mg Subst. gaben 0,438 cm³ N₂ (19°, 730 mm)

C₁₈H₁₄O₇N₄S Ber. N 13,01 Gef. N 12,92%

b) aus α -Brompropionaldehyd und Zimtsäureethioamid.

1 g Zimtsäureethioamid wurde mit 1 g α -Brompropionaldehyd langsam auf 65° erwärmt. Bei dieser Temperatur setzte die Kondensation ein, die nach 10 Minuten beendet war. Die übliche Aufarbeitung ergab 2-Styryl-5-methylthiazol vom Smp. 96—97°, das mit Präparat a) identisch war. Auch das Pikrat gab mit dem unter a) beschriebenen keine Schmelzpunktserniedrigung.

Curriculum vitae

Ich, *Oskar Weber* von Stüsslingen (Solothurn), wurde am 21. Juni 1916 in Reiden geboren als Sohn des Jean Weber und der Emma Weber geb. Eng.

Nach 6 Jahren Primar- und 4 Jahren Sekundarschule, die ich in Olten besuchte, trat ich daselbst eine Berufslehre als Heizungszeichner an.

Nach dem erfolgreichen Abschluss der Lehre im Herbst 1936 besuchte ich das Institut Minerva in Basel, um im Frühjahr 1939 die Basler kantonale Maturitätsprüfung zu bestehen.

Im April 1939 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel. Ich begann das Chemiestudium mit dem anorganischen Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Frühjahr 1942 bestand ich das anorganische Vorexamen bei Herrn Prof. H. Erlenmeyer. Anschliessend besuchte ich das Organische Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli und bestand Ende März 1944 das Vorexamen in organischer Chemie.

Im Sommersemester 1944 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer die vorliegende Dissertation, welche Ende Januar 1947 den Abschluss fand.

Vom Sommersemester 1944 bis im Wintersemester 1946 war ich im Praktikum für Mediziner und dann im anorganischen Praktikum Assistent.

Am 11. März 1941 bestand ich das Teilexamen in Botanik, am 2. Juli 1941 dasjenige in Hygiene-Bakteriologie und am 8. Dezember 1945 dasjenige in physikalischer Chemie.

Im Verlaufe des Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

H. Erlenmeyer, P. Ruggli, Fr. Fichter, W. Kuhn, G. Senn, R. Doerr, A. Hagenbach, A. Portmann, F. Bürki, H. Mohler, M. Geiger-Huber, W. Vischer, O. Schüepp, E. Heitz und E. Handschin.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen herzlich danken, insbesondere bin ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, für die zahlreichen Ratschläge und das mir stets erwiesene Wohlwollen zu Dank verpflichtet.

